

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-023933

(43)Date of publication of application : 01.02.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/22
B01J 47/00
C08F291/00

(21)Application number : 61-166775

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1986

(72)Inventor : SADA TOSHIKATSU
YAMAMOTO TAKAHISA
SAEKI KYOKO

(54) PRODUCTION OF ION EXCHANGER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ion exchanger whose ionic permeability, especially, permselectivity among ions of the same charges can be varied, by polymerizing an oxidatively polymerizable monomer in an ion exchanger containing an oxidizing agent.

CONSTITUTION: An oxidatively polymerizable monomer is polymerized in an ion exchanger containing an oxidizing agent. As the ion exchanges, not only organic ion exchangers but also inorganic ion exchangers themselves such as zirconium phosphate and those formed by molding these inorganic ion exchangers by application of pressure and heat with the aid of a suitable organic or inorganic binder can be used.

Examples of said oxidizing agents include peroxides such as H₂O₂ and (C₆H₅CO) and (C₆H₅CO)₂O₂, metal salts such as FeCl₃ and CuSO₄, peroxy acids (salts) such as Na₂S₂O₈ and Na₂SO₅ and oxy-acid salts such as NaClO and NaBrO. Examples of the oxidatively polymerizable monomers which can be particularly desirably used include pyrrole, indole, azulene, thiophene, furan and their derivatives.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23933

⑤ Int. Cl.⁴C 08 J 5/22
B 01 J 47/00
C 08 F 291/00

識別記号

MRB

庁内整理番号

7258-4F
B-8017-4G
6681-4J

④ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 イオン交換体の製造方法

⑭ 特 願 昭61-166775

⑮ 出 願 昭61(1986)7月17日

⑯ 発 明 者 佐 田 俊 勝 山口県徳山市大字大島89-57
 ⑯ 発 明 者 山 本 宜 契 山口県下松市大字山田166
 ⑯ 発 明 者 佐 伯 京 子 山口県新南陽市千代田町12-1-402
 ⑰ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 酸化剤を含有するイオン交換体中で酸化重合可能な単量体の重合させることを特徴とするイオン交換体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化剤を含有するイオン交換体中で酸化重合可能な単量体を重合させるイオン交換体の製造方法に関する。

(従来技術および問題点)

従来、イオン交換膜の機能としてイオン選択透過性を向上させたり、低下せしめたり、同符号イオン間の選択透過性を変えるために、種々の方法が試みられてきた。さらにイオン交換膜に新しい機能を賦与するための種々の試みとして、重合可能なビニル単量体を陽イオン交換膜、或いは陰イオン交換膜中に含浸重合させる方法が行われ、塩

の拡散透過量の減少、輸率の向上、酸の漏洩量の減少、塩基の漏洩量の減少をもたらしてきた。しかし、これらの方法は一般にビニル単量体を膜内で重合させる場合が多く、イオン交換膜自体がこれらのビニル単量体によって膨潤することがあるため、膜の機械的強度の低下を招く問題がある。また、縮合系の単量体をイオン交換膜内で縮合させることも報告されているが、縮合反応を完結させるために、加熱処理を必要とする場合が多く、膜の性能を損う問題が生ずる。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記に鑑み、広く一般にイオン交換体のマトリックス中に別ポリマーのマトリックスを形成することによって、該イオン交換体の特性を変え、また該イオン交換体に新しい機能を賦与することが出来ないか種々検討を重ねた。その結果、ピロール及びその誘導体、チオフェン及びその誘導体などの複素環化合物がイオン交換体に対して親和性がよく、且つ酸化反応によって比較的容易に膜内で重合し、該イオン交換体の特性が

変わり、また新たに有用な機能を有するイオン交換体が得られることを見出して、本発明を提供するに至ったものである。即ち、本発明によれば、酸化剤を含有するイオン交換体中で酸化重合可能な単量体を重合させることを特徴とするイオン交換体の製造方法が提供される。

本発明のイオン交換体としては有機系イオン交換体に限らず、例えばリン酸ジルコニウム等の無機イオン交換体そのもの、及びこれらを適当な有機、無機の結合剤によって加圧・加熱成型したものも好適に用いられる。有機系のイオン交換体としては重合系のイオン交換体、謂ゆるスチレンージビニルベンゼン系の共重合体でイオン交換基が結合したもの、縮合等のイオン交換体で陽イオン交換基及び／または陰イオン交換基を結合したものが好適に用いられる。かかるイオン交換体としては従来公知の均一系、不均系のイオン交換体を用いることも出来、また該イオン交換体の基体として炭化水素系のもの、ふっ化炭素系のもの、パーフルオロカーボン系のものの如何に関係なく好

適に用いられる。同時に存在する場合も含まれる。同時に存在する場合は二種のイオン交換基が二層以上に亘って層状に存在する場合、任意に均一に存在する場合のいづれでもよい。また、陽イオン交換基が存在する層があり、陽イオン交換基と陰イオン交換基が任意に分布する層があり、再び陽イオン交換基が存在する層がある場合、或いは陰イオン交換基を有する層が存在する層がある場合、或いはこれの逆の場合など各種のイオン交換基の存在状態によって各種のイオン交換体が形成されるが、これら全ての形態のイオン交換体がそれぞれ本発明の方法において有効に適用される。なお、上記した陽イオン交換基および陰イオン交換基は、同一種類の陽イオン交換基、陰イオン交換基を意味するのではなく、例えばカルボン酸基とスルホン酸基といった異なった陽イオン交換基であってもよいが、異種のものを用いたとき、特に有効である場合が多い。また、上記した無機イオン交換体、有機イオン交換体はそれぞれ単独のマトリックスのものに限定されるものではなく、両者の複合体も

適に用いられる。

また、本発明に用いられるイオン交換体は、乾燥した該イオン交換体の 1 g あたり一般に 0.1~15 ミリ当量のイオン交換基を結合しているものであれば特に限定されない。そのイオン交換基としては従来公知の陽イオン交換基であるスルホン酸、カルボン酸、リン酸、亜リン酸、スルホン酸エステル、フェノール性水酸基、チオール基、三級のパーフルオロアルコールなどが用いられ、陰イオン交換基としては一級、二級、三級アミン、第四級アンモニウム、第三級スルホニウム、第四級ホスホニウム、コバルチラニウム等のオニウム塩基が好適である。

また、上記したイオン交換体としては、イオン交換基が基体に均一に分散しているもの、一方に片寄って存在しているもの、濃度勾配が存在するものなど各種のものが必要に応じて好適に用いられる。このようなイオン交換体に存在するイオン交換基は陽イオン交換基のみが存在する場合、陰イオン交換基のみが存在する場合、両イオン交換

基が同時に存在する場合も含まれる。同時に存在する場合は二種のイオン交換基が二層以上に亘って層状に存在する場合、任意に均一に存在する場合のいづれでもよい。また、陽イオン交換基が存在する層があり、陽イオン交換基と陰イオン交換基が任意に分布する層があり、再び陽イオン交換基が存在する層がある場合、或いは陰イオン交換基を有する層が存在する層がある場合、或いはこれの逆の場合など各種のイオン交換基の存在状態によって各種のイオン交換体が形成されるが、これら全ての形態のイオン交換体がそれぞれ本発明の方法において有効に適用される。なお、上記した陽イオン交換基および陰イオン交換基は、同一種類の陽イオン交換基、陰イオン交換基を意味するのではなく、例えばカルボン酸基とスルホン酸基といった異なった陽イオン交換基であってもよいが、異種のものを用いたとき、特に有効である場合が多い。また、上記した無機イオン交換体、有機イオン交換体はそれぞれ単独のマトリックスのものに限定されるものではなく、両者の複合体も

好適に用いられる。具体的には、無機イオン交換体の微粉体を熱可塑性の有機イオン交換体によって成型して適当な形状としたもの、或いは適当な溶媒に高分子電解質または不活性な高分子を溶解し、これに無機イオン交換体を分散させて溶媒を飛散させることにより、必要とする形状のイオン交換体とすることが出来る。さらに、本発明に用いるイオン交換体は、膜状物の他に、粒状物、粉状物、繊維状物、管状物など各種の形状のものが用いられる。

本発明においては、上記した如き各種のイオン交換体を用いて、かつ後記する酸化剤および酸化重合可能な単量体を選択することにより、それぞれ改良された有用なイオン交換体を得ることが出来る。以下、その概略的な態様を記す。例えば、

(1) 陰イオン交換体に対して陽イオンの酸化剤、また陽イオン交換体に対して陰イオンの酸化剤を用いることにより、それぞれイオン交換体に酸化剤が均一に含有され難い点を利用して、片側のみ酸化重合可能な単量体を容易に重合できるため、

非対称構造のイオン交換体を得ることが出来る。(2) これに対して、両性イオン交換体を用いる場合には、陽イオンおよび陰イオンのいずれの酸化剤も均一に含有されるために、酸化重合可能な単量体を重合して均一構造のイオン交換体を容易に得ることが出来る。(3) また、バイポーラー形のイオン交換膜を用いる場合には、片面だけに酸化重合可能な単量体を重合できるため、該重体の電導性層に絶縁性層とを交互に有する膜状物質を得ることが出来る。(4) 架橋構造を有する炭化水素系のイオン交換体を用いる場合には、酸化重合可能な単量体の含浸速度、含浸量がコントロールし易いために、得られるイオン交換体の機械的強度を保持し易い利点がある。特に、架橋構造と共に補強材を有するイオン交換体を用いる場合には、より機械的強度を有するイオン交換体を得ることが出来る。

本発明において、イオン交換体中に存在させる酸化剤としては、従来公知の酸化剤であれば特に限定されない。例えば、 H_2O_2 、 $(C_6H_5CO)_2O_2$ などの

としてN-メチルピロール、2-エチルピロールなど、チオフェン及びその誘導体、イソチアナクテン及びその誘導体、インドール、アズレン、フラン、アニリン、フェノール、ベンゼン、ナフタリン等のそれぞれの誘導体あげられる。特にピロール、インドール、アズレン、チオフェン、フランおよびそれらの誘導体など複素環化合物は、イオン交換体に対して親和性がよく、該イオン交換体に容易に酸化重合するため、好適に用いられる。

本発明における酸化重合の方法は特に限定的でなく一般に酸化剤を含有するイオン交換体を有機溶媒、例えばアセトニトリル、エチルアルコール、或いは無機系の溶媒、例えば水の中に酸化重合可能な単量体を溶解、或いは分散した中に浸漬すればよい。浸漬は溶媒が凍結しない範囲での冷却下、或いは溶媒が沸騰しない範囲での加熱下に行われる。また、重合において、単量体の濃度は特に限定的でなく0.01%から単量体の飽和溶液までよく、懸濁状態で重合さしてもよい。重合時間は単量体

過酸化物、 $FeCl_3$ 、 $CuSO_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $RuCl_3$ などの金属塩、 $Na_2S_2O_8$ 、 Na_2SO_5 、 $(NH_4)_2SO_5$ などのペルオクソ酸(塩)、 $NaClO$ 、 $NaBrO$ 、 $NaClO_3$ などの酸素酸塩などが挙げられる。即ち、三価の鉄イオン、二価の銅イオン、三価のルテニウムイオンなどの荷電が酸化還元によって変化する金属イオン、同様に荷電が酸化還元によって変化する有機化合物あるいは金属錯体陽イオンなどの陽イオン類、また過硫酸イオン、過塩素酸イオンなどの酸化性を有する陰イオンが好適に用いられる。これら陽イオン及び陰イオンは、酸化状態でイオン交換体の交換基とイオン交換しイオン交換体内に均一に分散するので好適である。なお、イオン交換体の表層部のみに於いて、本発明の酸化重合反応を実施したときには、長鎖アルキル基を結合した過酸、或いはナフタリン環のようなイオン交換体の細孔内に容易に入り得ないような化合物に過酸基が結合したようなものを用いることが出来る。

本発明において、用いられる酸化重合可能な単量体としては、例えばピロールおよびその誘導体

の種類、イオン交換体の種類によって変わり、一般に1分以上、72時間までの適当な時間を選定して行うことが出来る。

(発明の作用、効果)

本発明で得られるイオン交換体はイオンの透過性、特に同符号イオン間の選択透過性が変わり、一般に電荷の大きいイオン種、水和イオン半径の小さいイオン種の透過が阻止されるようになる。また、単量体の酸化重合の方法によっては、電子伝導性の機能が賦与されて、イオン交換膜がセンサーなどの新しい機能性物質に変わることになる。

以下に若干の具体的な例を示す。

- (1) スチレン-ジビニルベンゼンで架橋した陽イオン交換膜を塩化鉄の水溶液中に浸漬して鉄イオン型にしたのち、これを十分に水洗し、ピロールを含む水溶液中に浸漬すると、ピロールは陽イオン交換すると同時に重合する。このようにして得られた膜を十分に水洗し、1規定の塩酸と0.5規定の食塩水で十分にコンディショニングして Fe^{++} を除去したのち、0.25規定の塩酸と

0.25規定の食塩を含む液を電気透析すると水素イオンが選択的に膜を透過する。

- (2) (1)で合成した膜状物を減圧乾燥したのち、電気伝導度を測定したところ、 $1\text{ k}\Omega\text{-cm}^2$ 以下の電気抵抗であった。他方、上記ピロールを重合しなかった膜は電気抵抗は $20\text{ M}\Omega\text{-cm}^2$ 以上であった。

- (3) ピリジニウム塩基を陰イオン交換基とする陰イオン交換樹脂を過硫酸アンモニウム溶液中に平衡にして過硫酸イオン型にしたのち、ピロールの水溶液中に浸漬したところ、ピロールは陰イオン交換膜に選択的に吸着イオン交換して重合した。淡黄色の球状樹脂は黒変したが、酸、アルカリによってくり返し洗滌しても溶出しなかった。

- (4) ベンジルトリメチルアンモニウムイオンを陰イオン交換基とする管状イオン交換体を、過硫酸アンモニウム水溶液中に平衡にして過硫酸イオン型としたのち、アニリンの水溶液中に浸漬したところ、アニリンが陰イオン交換体中に含

浸重合して、淡黄色の管状陰イオン交換は黒色に変色した。これの電気伝導度を測定したところ、 $100\Omega\text{-cm}^2$ 以下の電気抵抗を示したが、アニリンを含浸していないイオン交換体は $20\text{ M}\Omega\text{-cm}^2$ 以上の電気抵抗があった。

- (5) 過硫酸アンモニウム水溶液中にピリジニウム塩基型の膜状陰イオン交換体を浸漬し、陰イオン交換基に過硫酸イオンをイオン交換させたのち、これにアニリンを加えて重合させたところ、アニリンは液相で重合し黒色のポリアニリンとなると同時に、膜状物の中にも含浸し重合した。膜状物を取り出し、硫酸イオンと塩素イオンの選択透過性を測定したところ、ポリアニリンが存在していないときは、塩素イオンが1当量透過したとき、硫酸イオンは0.3当量透過したのに対して、ポリアニリンが含浸したものは0.01となっていた。

(実施例)

以下、さらに具体的に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら拘束さ

れるものでない。

実施例 1

スルホン酸基を結合したイオン交換容量が2.3ミリ当量/g乾燥膜である陽イオン交換膜($7.0 \times 7.0\text{ cm}^2$)を塩化第二鉄の5%水溶液中に浸漬し、平衡にして第二鉄イオン型とした。次いで、ピロールの2%水溶液500cc中に浸漬し攪拌した。16時間放置後とり出し、水洗し、エタノールで洗滌後、1規定の塩酸中に浸漬し、くり返し、塩酸をとりかえた。蛍光X線によって鉄の吸収を見たところ、殆んど膜から鉄は除去されていた。

上記で得た膜を用いて二室に分割したアクリル製のセルで、各々の内容積120ccの室に0.25規定のNaClおよび0.25規定の CaCl_2 の溶液を満たした。尚、膜は二室のセルに組込む前には、この0.25規定のNaClと0.25規定の CaCl_2 の溶液に充分に平衡にした。このセルに両側の室に銀と塩化銀の電極を設け、この電極を通して 1 A/dm^2 の電流密度で電気透析した。有効通電面積は 0.1 dm^2 であった。2時間通電後に膜を透過した陽イオンの量

を求めたところ、電流効率は97%であり、1当量の Na^+ が膜透過したときの Ca^{2+} の膜透過量は0.2当量であった。

他方、比較のためにピロールを含浸重合していない通常のスルホン酸型の陽イオン交換膜を用いて上記と同一の条件で電気透析して測定した結果、電流効率は98%であり、1当量の Na^+ が膜透過したとき、 Ca^{2+} の膜透過量は2.1当量であった。

また、上記の電気透析したピロールを含浸重合した膜を取り出し1規定塩酸に平衡にしたのち、減圧乾燥して後に電気伝導度を測定したところ電気抵抗 $28\Omega\text{-cm}^2$ であった。他方、ピロールを含浸重合していない上記の陽イオン交換膜では、同一条件で測定して電気抵抗 $20\text{ M}\Omega\text{-cm}^2$ 以上であった。

尚、上記用いた陽イオン交換膜はスチレンとジビニルベンゼンを共重合し製膜したもので、ジビニルベンゼンの含量は5%であった。また電導度の測定は、巾が1cmの膜で1cmの間隙で銀ペーストを塗布し乾燥させて、電導計で測定し、膜の厚みの換算をして比電導度を算出した。以下の実施

例に於いても同様にした。

実施例 2

エチレン、ジビニルベンゼンおよび4-ビニルピリジンの混合物にポリ塩化ビニル微粉末を添加し、次いで重合開始剤であるベンゾイルパーオキサイドを加えて粘稠なペースト状混合物とし、これをポリ塩化ビニル製の布に塗布し、両面をセロファンでおおい、70℃に窒素雰囲気中で加熱重合して高分子膜状物を得た。これをヘキサンおよびヨウ化メチルの混合溶液からなるアルキル化浴に25℃で24時間浸漬して、第4級アンモニウム塩基を陰イオン交換基とする陰イオン交換膜を得た。

この陰イオン交換膜を過硫酸アンモニウムの10%水溶液中に浸漬して過硫酸イオン型にイオン交換膜を変換した後、これを5%のアニリンを分散した水溶液中に浸漬し室温で8時間攪拌した。膜状物は淡黄色から黒変した。

これを取り出して、1規定の塩酸と0.5規定のアンモニア水でコンディショニングした後、0.25

ウ化メチルからなる浴に浸漬してピリジン環をアルキル化処理した。このようにして得た両性イオン交換膜の陽イオン交換容量は0.81ミリ当量/g乾燥膜で、陰イオン交換容量は1.12ミリ当量/g乾燥膜であった。この両性イオン交換膜を用いて次の二つの処理を行った。

(a) 三塩化ルテニウムの水溶液中に膜を浸漬して膜をルテニウムイオン型に変換し、次いで水洗乾燥した後、2%のピロール水溶液中に浸漬したところ、両性イオン交換膜中にピロールが含まれ重合した。水洗、メタノール洗滌後、減圧乾燥して、電導度を測定したところ電気抵抗 $25\Omega\text{-cm}^2$ であった。

(b) 過硫酸ソーダの5%水溶液中に浸漬して過硫酸イオン型にしたのち、アニリンの1%水溶液中に攪拌下に浸漬して重合させ、これを水洗、メタノール洗滌した後、減圧乾燥したところ、 $19\Omega\text{-cm}^2$ の電導度を示した。

尚、いづれの膜も0.25規定の塩酸と0.25規定の食塩の1:1の混合溶液の電気透析を実施したと

規定の芒硝と0.25規定の食塩との1:1の混合溶液を実施例1と同様に電気透析して、 SO_4^{--} と Cl^- の膜透過性を比較した。その結果、アニリンを含浸重合していない膜は Cl^- 1当量の透過に対して0.3当量の SO_4^{--} が透過したが、アニリンを膜内で重合した膜では SO_4^{--} が0.01当量しか膜透過しなかった。

尚、上記の電気透析したあとのアニリンを含浸重合した陰イオン交換膜について、減圧乾燥したのち、電導度の測定をしたところ電気抵抗 $12\Omega\text{-cm}^2$ であった。

実施例 3

スチレン、4-ビニルピリジンおよびジビニルベンゼンの混合物にポリ塩化ビニルの微粉末を加えて得たペースト状混合物にベンゾイルパーオキサイドを加えて、これをポリプロピレン製の不織布に塗布し、加熱して重合し膜状物とした。これを97%硫酸に浸漬してゆるやかに3日間かけてスルホン化処理した。次いで、これを一旦0.1規定の苛性ソーダ中に浸漬したあと、ヘキサンとヨ

ころ、ピロールを含浸重合した膜は電流効率95%で、 Na^+ 1当量に対して水素イオン21当量を膜透過した。また、ポリアニリンが含まれ重合した膜は電流効率97%で、 Na^+ 1当量に対して水素イオン30当量を透過した。

実施例 4

スチレン、ブタジエンおよびN,N'-ジメチルピニルベンジルアミンをリビングアニオン重合にして、ブロック共重合体を合成した。これを平板上にキャストニングしてフィルムとして、電顕によって観察したところ相分離構造を形成していた。即ち、スチレンの領域、ブタジエンの領域、N,N'-ジメチルピニルベンジルアミンの領域に分れていた。このフィルムを硫酸によってスルホン化してスルホン酸基を導入し、次いでメタノールで置換したのち、沃化メチルで処理して四級アンモニウム塩基を導入した。このようにして得たモザイク状に陽イオン交換基領域、中性領域および陰イオン交換基領域が分布した膜を、三塩化鉄の水溶液中に浸漬して鉄イオンを陽イオン交換基にイオン

交換させた。次いで、これをピロールの2%のアセトニトリル溶液中に浸漬したところ、主にスルホン酸基が存在する領域にピロールは含浸し酸化重合した。

上記で得た膜状物を用いて食塩と蔗糖の透過性を測定したところ、ピロールが含浸して酸化重合していない膜は食塩に比べて蔗糖の透過係数は1/81であったのが、ピロールを含浸して酸化重合した膜の透過係数は1/210に減少していた。また、同様にして作った別の膜を水洗、メタノール洗いして減圧乾燥して電導度を測定したところ、膜の厚み方向には電導性があったが、膜の二次元方向には全く電導度は無く、即ち異方導電性膜となっていた。

実施例5

スチレンとジビニルベンゼンの混合物にポリエチレンの微粉末を混合し粘稠なペースト状混合物を作り、これをポリプロピレン製の布に塗布したあと、膜の片面のみ反応できる反応装置で膜の片面のみ濃硫酸によってスルホン化処理して、片面

%のアニリンのエタノール溶液に浸漬した。10時間後、陰イオン交換基の部分でアニリンは重合していた。この部分は電導性が認められた。

次いで、この膜を第二塩化鉄の5%水溶液中に浸漬し、陽イオン交換基の部分に鉄イオンをイオン交換し、水洗後ピロールの2%エタノール溶液中に浸漬したところ、陽イオン交換基が存在する部分でピロールが重合し、水洗、減圧乾燥後の電導度を測定したところ、この面にも電導度が認められた。

実施例7

市販の陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂及び両性イオン交換樹脂にそれぞれ次の処理をした。

(a) スルホン酸型の陽イオン交換樹脂を第二塩化鉄水溶液に平衡にしたのち、ピロールの10%水溶液中に浸漬して放置したところ、やや褐色の陽イオン交換樹脂は黒色となり重合した。

(b) 第四級アンモニウム塩基型の陰イオン交換基を有する樹脂を過硫酸アンモニウムの10%水溶液中に浸漬した後、アニリンのエタノール溶

液のみスルホン酸基を導入した。次いで、これを三塩化ルテニウムの5%水溶液中に浸漬してルテニウムイオン型としたのち、ピロールの10%エタナルアルコール溶液中に16時間浸漬したところ、スルホン酸基の部分にのみピロールが含浸し酸化重合した。これを水洗、メタノール洗滌、減圧乾燥して電導度を測定したところ、膜の片面のみ二次元方向に導電性が認められ、裏面は絶縁体となっていた。

実施例6

実施例5で片面のみスルホン化した膜を再び片面のみ反応が出来る反応装置に組み込み、未反応の面にクロルメチルエーテルと四塩化スズの四塩化炭素溶液を接触させて、クロルメチル基と膜の片面に導入した。次いで、この膜をトリメチルアミンの水-アセトン溶液に浸漬してアミノ化反応を行い、膜の片面にスルホン酸基があり、裏面に第四級アンモニウム塩基のある膜を作った。この膜を過硫酸ソーダの5%水溶液中に浸漬して陰イオン交換基の部分に過硫酸イオン型に変えた後、5

液に浸漬して放置したところ、黒色の球状樹脂となった。

(c) 第四級アンモニウム塩基とスルホン酸基を有する球状の両性イオン交換樹脂を第二塩化鉄の5%水溶液中に浸漬した後、ピロールの水溶液中に浸漬したところ、同様に球状樹脂は黒色となり、ピロールが酸化重合した。

上記したa), b), c) の樹脂のいずれも、減圧乾燥後に測定の結果、電導性が認められた。

実施例8

ポリクロロメチルスチレンをノズルから押出し成型して管状のポリマーを得た。これを塩化アルミニウムの二硫化炭素溶液と接触させて、フリーデルクラフト酸によって架橋反応を形成させた。次いで、これをトリメチルアミン、水およびアセトンの混合溶液に浸漬してアミノ化処理して第四級アンモニウム塩基を有する管状陰イオン交換体とした。これを過硫酸アンモニウム水溶液中で平衡にして、ピロールの水溶液中に浸漬した。

上記した管状物の電気伝導度を測定したところ、

ピロールを重合しないものは電導度は認められなかったが、ピロールを重合したものは電導度が認められた。

実施例 9

スチレンとジビニルベンゼンの共重合体をスルホン化処理して得た陽イオン交換樹脂の微粉末をポリエチレンと混合し、実施例 8 と同様にしてノズルから押出して管状の陽イオン交換体を合成した。これを一旦純水で煮沸させたあと、三塩化鉄の水溶液中に浸漬して、鉄型としたのち、これをチオフェンの 2 % 水溶液中に浸漬して、50℃に加熱して 24 時間放置した。次いで、この管状イオン交換体を取り出して、水洗、減圧乾燥して、電導度を測定したところ、電導性が認められた。

特許出願人 徳山曹達株式会社